

METHOD FOR PRODUCING INDOLE COMPOUND

Patent number: JP2002155051
Publication date: 2002-05-28
Inventor: KOTANI MAKOTO; YAMAMOTO SADA AKI; INOKI SATORU
Applicant: MITSUI CHEMICALS INC
Classification:
- International: *B01J23/66; B01J23/72; B01J37/14; B01J37/18; C07D209/04; C07B61/00; B01J23/54; B01J23/72; B01J37/00; C07D209/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07D209/04; B01J23/66; B01J23/72; B01J37/14; B01J37/18*
- european:
Application number: JP20000350324 20001117
Priority number(s): JP20000350324 20001117

Report a data error here

Abstract of JP2002155051

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an indole compound from an aniline compound and an ethylene glycol compound, by which the improvement in the reaction activity of the catalyst system and the control in the deterioration of the reaction activity can be achieved. **SOLUTION:** This method for producing an indole compound, comprising subjecting the aniline compound and the ethylene glycol compound to a gas phase catalytic reaction in the presence of a group Ib metal-containing catalyst to produce the indole compound, characterized by bringing the aniline compound and/or the ethylene glycol compound into contact with the catalyst preliminarily subjected to a high temperature oxidative activation treatment to perform a reduction activation treatment before the reaction. Thereby, the reaction activity of the catalyst can be improved, and the deterioration of the catalyst with the passage of time can further be controlled.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of Indore characterized by facing using aniline and ethylene glycol as a raw material, they carrying out gaseous-phase catalytic reaction under existence of Ib group metal content catalyst, and manufacturing Indore, contacting aniline and/or ethylene glycol for the catalyst which carried out oxidization activation at the elevated temperature beforehand before the reaction, and carrying out reduction activation processing.

[Claim 2] The manufacture approach of Indore according to claim 1 which carry out oxidation treatment by the gas containing O₂, N₂O, or air in the range whose temperature of oxidation activation is 350-650 degrees C.

[Claim 3] The manufacture approach of Indore according to claim 1 or 2 which are the range whose temperature of the reduction activation to which a catalyst contacts aniline and/or ethylene glycol is 200-500 degrees C.

[Claim 4] The manufacture approach of Indore given in three from claim 1 which is the catalyst which contains more than a kind as which Ib group metal was chosen among Cu, Ag, and Au as an active principle.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of Indore, and the method of manufacturing Indore from aniline and ethylene glycol in detail. Indore is known as a chemical-industry raw material, and it is especially used as a compound important as perfume or amino acid synthetic powder.

[0002]

[Description of the Prior Art] Examination which compounds Indore from before using the aniline and ethylene glycol which are a cheap raw material is performed briskly, and the effective catalyst system has been found out. For example, although a Cu-Cr catalyst, the Cu-Co catalyst, Pd/SiO₂ catalyst, Pt/SiO₂ catalyst (JP,56-36451,A), the CdS catalyst (JP,56-169668,A), etc. were mentioned, the labile fall with low labile had a fault, such as being intense, and any catalyst system was what does not bear the use as a practical use catalyst.

[0003] The approach (JP,59-73567,A) oxidize beforehand an approach (JP,57-206656,A) and a catalyst using Ag catalyst as an approach of improving these faults, at an elevated temperature before reacting, and hydrogen gas performs reduction processing after that, the approach (JP,58-46067,A) of adding water to the system of reaction, the method (JP,58-225061,A) of carrying out a reaction by pressurization, etc. are reported.

[0004] However, it can say that solution of a trouble is enough by neither of the approaches, and most faults that the labile fall with low labile is intense do not improve.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is faced manufacturing Indore from aniline and ethylene glycol, and offers the approach of improving the labile of a catalyst system, and the control approach of a labile fall.

[0006]

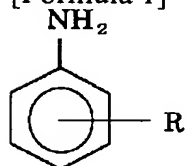
[Means for Solving the Problem] the result to which this invention person considered wholeheartedly the improvement approach of the labile of a catalyst system, and the control approach of a labile fall -- the [periodic-table] -- a header and the approach of this invention used to be reached [that the approach of contacting aniline and/or ethylene glycol and carrying out reduction activation is effective, and] to the catalyst system containing Ib group's element. Namely, this invention uses (1) aniline and ethylene glycol as a raw material. It faces carrying out gaseous-phase catalytic reaction and manufacturing Indore under existence of Ib group metal content catalyst. It is the manufacture approach of Indore characterized by contacting aniline and/or ethylene glycol for the catalyst which carried out oxidization activation at the elevated temperature beforehand before the reaction, and carrying out reduction activation processing. Moreover, it is the manufacture approach of Indore given in (1) which carries out oxidation treatment by the gas containing O₂, N₂O, or air in the range whose temperature of (2) oxidation activation is 350-650 degrees C. Moreover, it is the manufacture approach of Indore given in (1) which is the range whose temperature of the reduction activation to which (3) catalysts contact aniline and/or ethylene glycol is 200-500 degrees C, or (2). Moreover, it is the manufacture approach of Indore given in (1) to (3) which is the catalyst which contains more than a kind as which (4) Ib group metal was chosen among Cu, Ag, and Au as an active principle.

[0007]

[Embodiment of the Invention] the aniline used in the approach of this invention -- a general formula -- (1 [- izing 1])

[0008]

[Formula 1]



(1)

(-- R shows a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, or an alkoxy group among a formula, and n is the integers from 0 to 5.) -- it is the compound expressed. For example, aniline, ortho toluidine, meta toluidine, para toluidine, o-chloroaniline, m-chloroaniline, p-chloroaniline, o-hydroxy aniline, m-hydroxy aniline, p-hydroxy aniline, o-anisidine, m-anisidine, p-anisidine, 3, 4-dimethylaniline, 3, 5-dimethylaniline, 2, and 4-dimethylaniline etc. is illustrated.

[0009] Moreover, as for ethylene glycol, ethylene glycol, 1, 2-propylene glycol, 1, 2-butanediol, 1 and 2, 4-butane triol, glycerol, 2, and 3-butanediol etc. is illustrated.

[0010] The catalyst used for the approach of this invention is a catalyst system which contains more than a kind chosen among Cu(s), Ag, and Au(s) which are the periodic table Ib group element of an element as an active principle. As an element in which these and compound are possible B, C, O, Mg, aluminum, Si, P, S, calcium, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Zn, Ga, germanium, Se, Sr, Mo, Ru, Rh, Pd, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, La, Ce, W, Ir, Pt, Tl, Pb, Bi, Tb, etc. can be raised. The above-mentioned catalyst is supported and used for the diatom earth which is the independence or usual support, the activated clay, a zeolite, a silica, an alumina, a silica alumina, a titania, chromia, a thoria, a magnesia, calcia, a zinc oxide, etc.

[0011] In the case of Cu and Ag, in a sulfate, a nitrate, phosphate, a halogenide, an organic-acid salt, etc., generally as a raw material of Ib group element, chloroauric acid, chloroauric acid alkaline metals, a gold cyanide, gold cyanide alkaline metals, etc. can use it in Au.

[0012] As the method of preparation of a catalyst, the approach which combined the kneading method, a coprecipitation method, the usual sinking-in method, and each usual above-mentioned ** is applicable. For example, various kinds of raw materials are mixed, little water is added, the approach and the various raw materials which are kneaded by a kneader etc. are used as a water solution, a precipitant is added to this, and it can prepare by the approach of carrying out coprecipitation as insoluble precipitate, the method of infiltrating various raw materials to various support, etc. It usually dries below 180 degrees C, and a suitable granulation additive, a shaping assistant, etc. are added and fabricated, or a catalyst constituent is used for the obtained catalyst constituent, crushing it as it is.

[0013] Thus, activation of the catalyst which contains prepared Ib group element as an active principle is carried out before a reaction.

[0014] Next, the activation approach of the catalyst used for the approach of this invention is described. Activation of a catalyst is performed combining the following oxidation treatments and reduction processing.

1. Oxidation activation - Oxidation treatment with O_2 , N_2O , air, etc. is carried out in 350-650 degrees C to an above-mentioned catalyst.

2. To the catalyst which oxidized reduction activation processing-1., use aniline and/or ethylene glycol and present operation and a reaction with reduction activation processing in 200-500 degrees C.

[0015] First, oxidation treatment is explained below at a detail. Although it faces oxidizing a catalyst and you may carry out out of a reactor, you may carry out, after filling up a reactor with a catalyst.

[0016] In this oxidation treatment, oxidizers are O_2 , N_2O , air, etc., and are independent, or may mix and use these. Moreover, you may dilute and use with inert gas, such as nitrogen gas. Although especially the concentration of the oxidizer to be used is not restricted, it is desirable to use air or air, and the mixed gas of nitrogen gas from the reason of economical efficiency.

[0017] Although the supply flow rate of gas is decided in consideration of an oxygen density, the pressure loss in a catalyst bed, etc., it is usually good at 5 or less m/sec.

[0018] The temperature of oxidation activation has the desirable range of 350 to 600 degrees C, and is desirable. [of 450 to especially 600 degrees C] Although oxidation activation time amount changes with the class of catalyst, processing temperature, or the classes, the concentration and the amount of supply of an oxidizer, since it becomes fixed [the catalyst engine performance] by a certain time amount, the processing beyond it is unnecessary. Any under pressurization, reduced pressure, and ordinary pressure are sufficient as the processing pressure force. Usually, in pressurization thru/ordinary pressure, it is desirable to perform oxidation activation in at least 5 hours or more. performing this actuation -- the stability of a catalyst --

improving -- long duration -- crossing -- high -- an activity reaction can be carried out.

[0019] Next, reduction activation processing is explained below at a detail. Although it is convenient to carry out after facing to carry out reduction activation processing of the catalyst and filling up a reactor with a catalyst, you may carry out out of a reactor.

[0020] In this reduction activation processing, a reducing agent may use independently one component which consists of aniline or ethylene glycol, or may use two components. Moreover, you may dilute and use with an inactive compound and inert gas, such as nitrogen gas, may be supplied to coincidence.

[0021] although especially a limit does not have the amount of the aniline of the reducing agent to be used, or the ethylene glycol used -- the amount of supply of aniline -- the catalyst volume -- receiving -- liquid space velocity (LHSV) -- usually -- 0 to 100hr-1 -- it is 0.05 to 10hr-1 preferably. the amount of supply of ethylene glycol -- the catalyst volume -- receiving -- liquid space velocity (LHSV) -- usually -- 0 to 100hr-1 -- it is 0.05 to 10hr-1 preferably.

[0022] 200-500 degrees C of 200-450 degrees C of reduction activation temperature are 250-400 degrees C still more preferably preferably. Although reduction activation time amount changes with the class of catalyst, processing temperature, or the classes, the concentration and the amount of supply of a reducing agent, since it becomes fixed [the catalyst engine performance] by a certain time amount, the processing beyond it is unnecessary. Any under pressurization, reduced pressure, and ordinary pressure are sufficient as the processing pressure force. Usually, in pressurization thru/or ordinary pressure, it is desirable to perform activation in 5 minutes or more preferably at least 1 minute or more. performing this actuation -- the activity of a catalyst -- improving -- long duration -- crossing -- high -- an activity reaction can be carried out.

[0023] The approach of this invention has the description in reduction activation processing of a catalyst. the reduction activation processing before this reaction -- activation of a catalyst -- improving -- long duration -- crossing -- high -- an activity reaction can be carried out.

[0024] In the approach of this invention, under existence of said catalyst, although the reaction of aniline and ethylene glycol is carried out by the gaseous phase, it is possible in any reaction format of the fixed bed, the fluid bed, or the moving bed.

[0025] The aniline and ethylene glycol which are introduced into a reactor are the range of 0.01-5 mols of ethylene glycol, and range which is 0.05-1 mol preferably to one mol of aniline.

[0026] The range of the amount of installation of aniline and ethylene glycol which is a raw material is 0.01-10hr-1 in liquid space velocity (LHSV), and it is beforehand introduced into a reactor after evaporation with an evaporator. Moreover, a steam, hydrogen, a carbon monoxide, a carbon dioxide, methane, nitrogen, neon, an argon, etc. may be made to accompany as carrier gas in that case. Especially, since a steam, hydrogen, and a carbon monoxide have the effectiveness of increasing the service life of a catalyst, they are desirable.

[0027] reaction temperature -- the range of 200-600 degrees C -- it is the range of 250-500 degrees C preferably.

[0028] Although reaction pressure can carry out reduced pressure, ordinary pressure, or pressurization, ordinary pressure and its pressurization condition are more desirable.

[0029]

[Example] Although an example explains this invention further below, this invention is not limited to these. Example 1 Cu(NO₃)₂ and 3H₂O 32.0g was dissolved with 100 cc water, and it considered as sinking-in liquid. Subsequently, to 35g (specific-surface-area 270m²/g) of commercial silica support, the 50 cc of the above-mentioned sinking-in liquid was added, and it was left for 1 hour. Then, it dried and ranked second at filtration and 120 degrees C, air was introduced into the electric furnace, baking (oxidation activation) was carried out at 500 degrees C for 5 hours, and it considered as Cu/SiO₂ catalyst. It fills up two 20mm coils made from Pyrex (trademark) with seven cc of these catalysts at a time, respectively, and is LHSV to 280 degrees C under N₂ ambient atmosphere about the reduction liquid of the mole ratio 6:1 of a temperature up, an aniline, and ethylene glycol. By 0.25hr-1, reduction activation processing was carried out for delivery and 15 minutes to nitrogen (8.6 Nl/hr) and **. Then, the temperature up was carried out to 360 degrees C under N₂ circulation, reactor temperature was kept at 360 degrees C, and delivery and a reaction were carried out for the raw material of the mole ratio 8:1 of an aniline and ethylene glycol to water (1.5 g/hr) and hydrogen (1.3 Nl/hr), and ** by LHSV 0.29hr-1. The yield of Indore in a reaction was shown in Table 1 [Table 1]. In addition, the yield of Indore follows the following definitions.

Yield of Indore = the number of mols of generated Indore / supplied mol number x 100 [0030] of ethylene glycol Instead of the reduction activation processing (they are delivery and activation for 15 minutes to nitrogen (8.6 Nl/hr) and ** at LHSV 0.25hr-1 to 280 degrees C under N₂ ambient atmosphere about the reduction liquid of the mole ratio 6:1 of a temperature up, an aniline, and ethylene glycol) performed in the

example of comparison 1 example 1, a temperature up and H₂ were reacted like the example 1 to 280 degrees C under N₂ ambient atmosphere except having performed delivery activation for 15 minutes. The yield of Indore in a reaction was shown in Table 1 [Table 1].

[0031]

[Table 1]

表-1

	インドール収率 (%)		
	反応時間 (hr)		
	8	16	24
実施例 1	46.3	46.1	44.6
比較例 1	39.7	36.9	28.8

[0032] 18g of zinc nitrate and 20ml of 69% nitric acids were added to the water solution which dissolved 153g of example 2 No. 3 (2 29% [of SiO(s)], Na₂O 9% content) water glass in 2000ml H₂O, and precipitate was obtained. After fully rinsing the obtained precipitate, it calcinated at desiccation and 500 degrees C by 120 degrees C, and the support of SiO₂-ZnO (weight ratio 9:1) was prepared. 17.0g of silver nitrates was dissolved in 100 cc water, and it considered as sinking-in liquid. To 35g (specific-surface-area 280m²/g) of support, the 50 cc of the above-mentioned sinking-in liquid was added, and it was left for 1 hour. Then, it dried and ranked second at filtration and 120 degrees C, air was introduced into the electric furnace, and it calcinated at 500 degrees C for 10 hours, and considered as the Ag/SiO₂-ZnO catalyst. Henceforth, it reacted by carrying out reduction activation processing like an example 1. A result is shown in Table 2 [Table 2].

[0033] The example of comparison 2 Ag/SiO₂-ZnO catalyst was reacted by carrying out reduction activation processing like the example 1 of a comparison. A result is shown in Table 2 [Table 2].

[0034]

[Table 2]

表-2

	インドール収率 (%)		
	反応時間 (hr)		
	8	16	24
実施例 2	81.9	81.2	79.7
比較例 2	73.1	71.6	68.4

[0035]

[Effect of the Invention] It not only can improve, but by this invention, poisoning with time can control the labile of a catalyst. That is, the trouble conventional by this approach is solvable.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-155051

(P2002-155051A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002. 5. 28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 D 209/04		C 0 7 D 209/04	4 C 2 0 4
B 0 1 J 23/66		B 0 1 J 23/66	Z 4 G 0 6 9
23/72		23/72	Z 4 H 0 3 9
37/14		37/14	
37/18		37/18	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-350324(P2000-350324)

(22) 出願日 平成12年11月17日 (2000. 11. 17)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 小谷 誠

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 山本 貞明

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 猪木 哲

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インドール類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アニリン類とエチレングリコール類とからインドール類を製造するにおいて、触媒系の反応活性を向上する方法および反応活性低下を抑制する方法を提供する。

【解決手段】 I b 族金属含有触媒の存在下、気相接触反応させインドール類を製造するに際し、反応前にあらかじめ高温で酸化活性化処理を実施した触媒に原料であるアニリン類および／またはエチレングリコール類を接触させて還元活性化処理を実施する

【効果】 触媒の反応活性を向上できるばかりでなく、経時的な触媒の活性低下も抑制することが出来る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アニリン類とエチレングリコール類を原料とし、I b族金属含有触媒の存在下、気相接触反応させインドール類を製造するに際し、反応前にあらかじめ高温で酸化活性化処理を実施した触媒にアニリン類および／またはエチレングリコール類を接触させて還元活性化処理を実施することを特徴とするインドール類の製造方法。

【請求項2】 酸化活性化処理の温度が350～650℃の範囲で、O₂、N₂Oまたは空気を含有するガスによる酸化処理を実施する請求項1記載のインドール類の製造方法。

【請求項3】 触媒をアニリン類および／またはエチレングリコール類を接触させる還元活性化の温度が200～500℃の範囲である請求項1または2記載のインドール類の製造方法。

【請求項4】 I b族金属がCu、Ag及びAuの内、選ばれた一種以上を有効成分として含有する触媒である請求項1から3記載のインドール類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インドールの製造方法、詳しくはアニリン類とエチレングリコール類よりインドール類を製造する方法に関する。インドール類は化学工業原料として知られ、特に香料やアミノ酸合成原料として重要な化合物として利用されている。

【0002】

【従来の技術】従来より、安価な原料であるアニリン類とエチレングリコール類を用いてインドール類を合成する検討は盛んに行われており、有効な触媒系が見出されてきた。例えば、Cu-Cr触媒、Cu-Co触媒、Pd/SiO₂触媒、Pt/SiO₂触媒（特開昭56-36451）、CdS触媒（特開昭56-169668）などが挙げられるが、いずれの触媒系も反応活性が低い、反応活性低下が激しいなどの欠点を有しており、実用触媒としての使用に耐えないものであった。

【0003】これらの欠点を改善する方法として、Ag触媒を用いる方法（特開昭57-206656）、触媒を反応前に予め高温で酸化処理し、その後水素ガスで還元処理を行う方法（特開昭59-73567）、反応系に水を添加する方法（特開昭58-46067）、反応を加圧で実施する方法（特開昭58-225061）等が報告されている。

【0004】しかし、いずれの方法でも、問題点の解決は充分とはいえず、反応活性が低い、反応活性低下が激しいという欠点はほとんど改善されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アニリン類とエチレングリコール類とからインドール類を製造するに際して、触媒系の反応活性を向上する方法およ

び反応活性低下の抑制方法を提供する。

【0006】

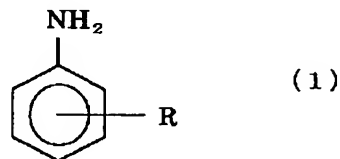
【課題を解決するための手段】本発明者は、触媒系の反応活性の改善方法および反応活性低下の抑制方法を鋭意検討した結果、周期律表第I b族の元素を含む触媒系に対して、アニリン類および／またはエチレングリコール類を接触させて還元活性化する方法が効果的であることを見出し、本発明の方法に到達したものである。すなわち、本発明は、（1）アニリン類とエチレングリコール類を原料とし、I b族金属含有触媒の存在下、気相接触反応させインドール類を製造するに際し、反応前にあらかじめ高温で酸化活性化処理を実施した触媒にアニリン類および／またはエチレングリコール類を接触させて還元活性化処理を実施することを特徴とするインドール類の製造方法であり、また、（2）酸化活性化処理の温度が350～650℃の範囲で、O₂、N₂Oまたは空気を含有するガスによる酸化処理を実施する（1）に記載のインドール類の製造方法であり、また、（3）触媒をアニリン類および／またはエチレングリコール類を接触させる還元活性化の温度が200～500℃の範囲である（1）または（2）に記載のインドール類の製造方法であり、また、（4）I b族金属がCu、Ag及びAuの内、選ばれた一種以上を有効成分として含有する触媒である（1）から（3）に記載のインドール類の製造方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の方法において使用されるアニリン類とは、一般式（1）〔化1〕

【0008】

〔化1〕



（式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基または、アルコキシ基を示し、nは0から5までの整数である。）で表わされる化合物である。例えば、アニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、o-クロロアニリン、m-クロロアニリン、p-クロロアニリン、o-ヒドロキシアニリン、m-ヒドロキシアニリン、p-ヒドロキシアニリン、o-アニシジン、m-アニシジン、p-アニシジン、3,4-ジメチルアニリン、3,5-ジメチルアニリン、2,4-ジメチルアニリン等が例示される。

【0009】またエチレングリコール類は、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,2,4-ブタントリオール、グリセリン、2,3-ブタンジオール等が例示される。

【0010】本発明の方法に使用される触媒は、元素の周期律表Ⅰb族元素であるCu、Ag及びAuの内、選ばれた一種以上を有効成分として含有する触媒系であり、これらと複合可能な元素として、B、C、O、Mg、Al、Si、P、S、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Se、Sr、Mo、Ru、Rh、Pd、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ce、W、Ir、Pt、Tl、Pb、Bi、Tbなどをあげることができる。前述の触媒は単独、あるいは通常の担体であるケイソウ土、活性白土、ゼオライト、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア、クロミア、トリア、マグネシア、カルシア、酸化亜鉛などに担持し使用される。

【0011】Ⅰb族元素の原料としては、Cu及びAgの場合、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ハロゲン化物、有機酸塩等、Auの場合は、塩化金酸、塩化金酸アルカリ金属類、シアン化金、シアン化金アルカリ金属類等が一般的に使用できる。

【0012】触媒の調製法としては、通常の混練法、共沈法、含浸法及び前述の各法を組み合わせた方法などが適用可能である。例えば、各種の原料を混合し、少量の水を添加し、ニーダー等で混練する方法、各種原料を水溶液とし、これに沈殿剤を加え、不溶性の沈殿として共沈させる方法、各種担体に対し各種原料を含浸させる方法、などで調製できる。得られた触媒組成物は、通常180℃以下で乾燥し、適当な造粒添加剤、成形助剤などを添加し成形したり、あるいは触媒組成物をそのまま破碎して使用する。

【0013】この様にして調製されたⅠb族元素を有効成分として含有する触媒は、反応前に活性化処理される。

【0014】次に、本発明の方法に用いられる触媒の活性化方法について述べる。触媒の活性化処理は、以下の酸化処理と還元処理とを組み合わせで行う。

1. 酸化活性化処理－上述の触媒に対し、350～650℃の範囲で、O₂、N₂O、空気などによる酸化処理を実施する。

2. 還元活性化処理－1.の酸化処理を行った触媒に対し、アニリン類および／または、エチレングリコール類を使用し、200～500℃の範囲で還元活性化処理を実施、反応に供する。

【0015】まず、酸化処理について以下に詳細に説明する。触媒を酸化処理するに際し、反応器外で行ってもよいが、触媒を反応器に充填してから行ってもよい。

【0016】この酸化処理において、酸化剤はO₂、N₂O、空気などであり、単独で、あるいは、これらを混合して使用してもよい。また窒素ガスなどの不活性ガスで希釈して用いてもよい。使用する酸化剤の濃度は、特に制限されないが、経済性の理由から空気あるいは空気と窒素ガスの混合ガスを用いることが好ましい。

【0017】ガスの供給流量は酸素濃度や触媒層での圧力損失等を考慮して決められるが、通常、5m/sec以下でよい。

【0018】酸化活性化処理の温度は、350℃から600℃の範囲が好ましく、450℃から600℃が特に好ましい。酸化活性化時間は、触媒の種類、処理温度や酸化剤の種類・濃度・供給量により変化するが、ある時間で触媒性能は一定となるため、それ以上の処理は不要である。処理圧力は加圧、減圧、常圧下のいずれでも良い。通常、加圧ないし常圧においては、少なくとも5時間以上で酸化活性化処理を行うことが好ましい。この操作を行うことによって触媒の安定性が向上し長時間にわたり高活性な反応を実施できる。

【0019】次に、還元活性化処理について以下に詳細に説明する。触媒を還元活性化処理するに際し、触媒を反応器に充填してから行うのが便利であるが、反応器外で行ってもよい。

【0020】この還元活性化処理において、還元剤はアニリン類またはエチレングリコール類からなる一成分を単独で使用しても、あるいは、二成分を使用してもよい。また、不活性な化合物で希釈して用いても良いし、窒素ガスなどの不活性ガスを同時に供給しても良い。

【0021】使用する還元剤のアニリン類またはエチレングリコール類の使用量は特に制限はないが、アニリン類の供給量は触媒容積に対し、液空間速度(LHSV)で通常、0から100hr⁻¹、好ましくは0.05から10hr⁻¹である。エチレングリコール類の供給量は触媒容積に対し、液空間速度(LHSV)で通常、0から100hr⁻¹、好ましくは0.05から10hr⁻¹である。

【0022】還元活性化温度は200～500℃、好ましくは200～450℃、さらに好ましくは250～400℃である。還元活性化時間は、触媒の種類、処理温度や還元剤の種類・濃度・供給量により変化するが、ある時間で触媒性能は一定となるため、それ以上の処理は不要である。処理圧力は加圧、減圧、常圧下のいずれでも良い。通常、加圧ないし常圧においては、少なくとも1分以上、好ましくは5分以上で活性化処理を行うことが好ましい。この操作を行うことによって触媒の活性を向上し長時間にわたり高活性な反応を実施できる。

【0023】本発明の方法は、触媒の還元活性化処理に特徴がある。この反応前の還元活性化処理により、触媒の活性化を向上し長時間にわたり高活性な反応を実施しうる。

【0024】本発明の方法において、アニリン類とエチレングリコール類との反応は、前記触媒の存在下、気相で実施されるが、固定床、流動床または移動床のいずれの反応様式でも可能である。

【0025】反応装置に導入するアニリン類とエチレングリコール類は、アニリン類1モルに対してエチレング

10

20

30

40

50

リコール類0.01～5モルの範囲、好ましくは0.05～1モルの範囲である。

【0026】原料であるアニリン類とエチレングリコール類の導入量は、液空間速度(LHSV)で0.01～10hr⁻¹の範囲であり、あらかじめ蒸発器にて気化後、反応装置に導入する。またその際に、水蒸気、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、窒素、ネオン、アルゴンなどをキャリアガスとして同伴させても良い。中でも、水蒸気、水素、一酸化炭素は触媒のサービスマイフを増大させる効果を有する為、好ましい。

【0027】反応温度は200～600℃の範囲、好ましくは250～500℃の範囲である。

【0028】反応圧力は減圧、常圧、加圧のいずれでも実施可能であるが常圧及び加圧状態の方が好ましい。

【0029】

【実施例】以下に具体例によってさらに本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

Cu(NO₃)₂・3H₂O 32.0gを100ccの水で溶解し、含浸液とした。次いで市販のシリカ担体(比表面積270m²/g)35gに対し、前述の含浸液50ccを加え、1時間放置した。その後、ろ過、120℃で乾燥、次いで電気炉に空気を導入し、500℃で5時間焼成(酸化活性化)し、Cu/SiO₂触媒とした。同触媒を20mmのバイレックス(登録商標)製*

表-1

	インドール収率 (%)		
	反応時間 (hr)		
	8	16	24
実施例1	46.3	48.1	44.6
比較例1	39.7	36.9	28.8

【0032】実施例2

水ガラス3号(SiO₂ 29%、Na₂O 9%含有)153gを2000mlのH₂Oに溶解した水溶液に硝酸亜鉛18gと69%硝酸20mlを加えて沈殿を得た。得られた沈殿を十分に水洗した後、120℃で乾燥、500℃で焼成し、SiO₂-ZnO(重量比9:1)の担体を調製した。硝酸銀17.0gを100ccの水に溶解し、含浸液とした。担体(比表面積280m²/g)35gに対し、前述の含浸液50ccを加え、1時間放置した。その後、ろ過、120℃で乾燥、次い※

表-2

	インドール収率 (%)		
	反応時間 (hr)		
	8	16	24
実施例2	81.9	81.2	79.7
比較例2	73.1	71.6	68.4

【0035】

* 反応管2本にそれぞれ7ccずつ充填し、N₂雰囲気下で280℃まで昇温、アニリンとエチレングリコールのモル比6:1の還元液をLHSV 0.25hr⁻¹で、窒素(8.6Nl/hr)と共に送り、15分間還元活性化処理を実施した。その後、N₂流通下360℃まで昇温し、反応器温度を360℃に保ち、アニリンとエチレングリコールのモル比8:1の原料をLHSV 0.29hr⁻¹で、水(1.5g/hr)及び水素(1.3Nl/hr)と共に送り、反応を実施した。反応でのインドールの収率を表1[表1]に示した。なお、インドールの収率は以下の定義に従う。

インドールの収率=生成したインドールのモル数/供給したエチレングリコールのモル数×100

【0030】比較例1

実施例1で行った還元活性化処理(N₂雰囲気下で280℃まで昇温、アニリンとエチレングリコールのモル比6:1の還元液をLHSV 0.25hr⁻¹で、窒素(8.6Nl/hr)と共に送り、15分間活性化処理)の代わりに、N₂雰囲気下で280℃まで昇温、H₂を15分間送り活性化処理を行った以外は実施例1と同様に反応を実施した。反応でのインドールの収率を表1[表1]に示した。

【0031】

【表1】

※で電気炉に空気を導入し、500℃で10時間焼成し、Ag/SiO₂-ZnO触媒とした。以降は、実施例1と同様に還元活性化処理を実施し、反応を行った。結果を表2[表2]に示す。

【0033】比較例2

Ag/SiO₂-ZnO触媒を比較例1と同様に還元活性化処理を実施し、反応を行った。結果を表2[表2]に示す。

【0034】

【表2】

きるばかりでなく、経時的な触媒の活性低下も抑制する * できる。
 ことが出来る。すなわち、本方法で従来の問題点を解決*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	ターマコード (参考)
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

F ターム(参考) 4C204 AB05 BB04 CB03 DB01 EB01
 FB01 GB01
 4G069 AA03 AA08 BA02B BC31A
 BC31B BC32A BC32B BC33A
 BC35B CB38 DA05 FA02
 FB40 FB45
 4H039 CA42 CH10